

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 41/87, C03C 17/25, C08J 7/06, B01J 21/06, B01D 71/02, C12N 11/14, C04B 37/04, 37/00, 37/02, H01G 9/20		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/00198 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Januar 1996 (04.01.96)									
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00819		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).										
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juni 1995 (20.06.95)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>										
(30) Prioritätsdaten: <table><tr><td>P 44 21 978.4</td><td>23. Juni 1994 (23.06.94)</td><td>DE</td></tr><tr><td>P 44 37 767.3</td><td>24. Oktober 1994 (24.10.94)</td><td>DE</td></tr><tr><td>P 44 39 722.4</td><td>9. November 1994 (09.11.94)</td><td>DE</td></tr></table>		P 44 21 978.4	23. Juni 1994 (23.06.94)	DE	P 44 37 767.3	24. Oktober 1994 (24.10.94)	DE	P 44 39 722.4	9. November 1994 (09.11.94)	DE		
P 44 21 978.4	23. Juni 1994 (23.06.94)	DE										
P 44 37 767.3	24. Oktober 1994 (24.10.94)	DE										
P 44 39 722.4	9. November 1994 (09.11.94)	DE										
(71)(72) Anmelder und Erfinder: PENTH, Bernd [DE/DE]; St. Barbarastrasse 1, D-66822 Lebach (DE).												

(54) Title: PRODUCTION OF CERAMIC LAYERS AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG KERAMISCHER SCHICHTEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

A process is disclosed for producing ceramic layers. A dispersion of a strongly acid hydrolysed metal compound and of a metal oxide powder is hardened at low temperatures into a mechanically stable ceramic layer. 29 g of titanium tetrakisopropylate are hydrolysed in 14 g water, peptised in 42 g hydrochloric acid (25 %) and mixed with 15 g nanocrystalline titanium dioxide. A 10 μ m thick ceramic layer produced with this paste is hardened within 5 minutes in a hot air flow at 100 °C. This ceramic layer adheres to glass, ceramic materials, metals and plastics, and is solvent and water-resistant.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben zur Herstellung keramischer Schichten. Eine Dispersion aus einer stark sauren hydrolysierten Metallverbindung und einem Metallocidpulver wird bei niedrigen Temperaturen zu einer mechanisch stabilen Keramikschicht verfestigt. Auf diese Weise wird 29 g Titanetraisopropylat in 14 g Wasser hydrolysiert, in 42 g Salzsäure (25 %) peptisiert und mit 15 g nanokristallinem Titandioxid verführt. Eine aus dieser Paste hergestellte keramische Schicht von 10 μ m Dicke wird bei einer Temperatur von 100 °C im Warmluftstrom innerhalb 5 Minuten verfestigt. Die keramische Schicht haftet auf Glas, Keramik, Metall und Kunststoff, ist lösungsmittelfest und wasserfest.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Herstellung keramischer Schichten und deren Verwendung

Das erfindungsgemäße Verfahren beschreibt die Herstellung dünner keramischer Schichten bestehend aus reinem Titandioxid oder aus Titandioxid zusammen mit anderen Metalloxiden bei einer Temperatur von 100°C innerhalb 5 Minuten auf Glas Keramik und Metall.

Die Herstellung dünner keramischer Schichten aus Titandioxid ist bekannt. Die bekannten Verfahren gehen, wie das erfindungsgemäße Verfahren, von einer hydrolysierbaren Titanverbindung aus, hydrolysieren diese und bringen den durch die Hydrolyse ausgefallenen Niederschlag mittels Säure zunächst wieder in Lösung, wodurch man ein Sol erhält. Bis dahin ist das erfindungsgemäße Verfahren identisch mit dem Stand der Technik.

Nach dem Stand der Technik wird das Sol nun in ein Gel umgewandelt. Dies geschieht z.B. durch Eindampfen des Soles. Beim weiteren Eintrocknen des Geles kristallisiert dieses aus und bildet Risse. Deshalb gibt man zum Erreichen einer rißfreien Schicht dem Gel ein Tensid zu. Bei einer Temperatur von etwa 400°C, die naturgemäß über einen längeren Zeitraum eingehalten werden muß, versintern die Titandioxidteilchen miteinander und das Tensid wird verdampft oder zersetzt. Zurück bleibt eine nanokristalline Titandioxidschicht.

Für praktische Anwendungen kann diese energieintensive und zeitraubende Prozedur sehr hinderlich sein, zumal die erreichten Festigkeiten der Titandioxidschichten nicht sehr hoch sind.

Ziel der vorliegenden Erfindung war die Möglichkeit, keramische Titandioxid - Schichten herzustellen, die

- bereits bei einer sehr niedrigen Temperatur
- nach nur kurzer thermischer Behandlung
- eine bessere Festigkeit der Titandioxidschicht

ergeben.

Als konkretes Anwendungsgebiet sollte zunächst mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von Solarzellen, wie sie in PCT WO 91/16719, PCT WO 93/20569 und anderen beschrieben ist, verbessert werden. Den in den Literaturstellen beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß für die Herstellung der Arbeitselektroden aus Titandioxid Tenside verwendet werden müssen. Zum Erreichen einer brauchbaren Festigkeit der herzustellenden Titandioxidschicht sind deshalb die bereits beschriebenen nachteiligen Herstellbedingungen erforderlich.

Das oben beschriebene, gesteckte Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dadurch erreicht, daß mit dem durch die Hydrolyse der Titanverbindung entstandenen Sol ein neuer Weg eingeschlagen wird. Das Sol wird zusammen mit nanokristallinem Titandioxid zu einer Dispersion verrührt. Diese Dispersion wird in dünner Schicht auf das zu behandelnde Substrat aufgebracht. Durch die Aufheizung auf 100°C verflüchtigt sich die Salzsäure und das darin aufgebracht. Durch die Aufheizung auf 100°C verflüchtigt sich die Salzsäure und das darin enthaltene Wasser. Das im Sol kolloid vorliegende, aus der Hydrolyse stammende Titandioxid wird damit aus dem stabilen gelösten Gleichgewicht gebracht. An den Körngrenzen der zugegebenen, nanokristallinen Titandioxidpartikel bauen sich gleichzeitig Van-der-Waals-Bindungskräfte auf, die bereits nach wenigen Minuten zu einer außerordentlich festen Titandioxidschicht führen.

2

Das gesteckte Ziel wurde insofern also erreicht, als wesentlich kürzere Heizperioden und wesentlich niedrigere Temperaturen zu besseren Festigkeiten der Titandioxidschichten auf dem jeweiligen Substrat führen.

Ein anderes Anwendungsgebiet, bei dem bislang die herkömmliche Technik der Titandioxidschichtbildung eingesetzt wird, ist die photokatalytische Oxidation von Abwasser. Auch hier wird das Handicap der zu schwachen Bindung der Titandioxidschicht auf einem Glasträger mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst.

In weiteren Versuchen hat sich gezeigt, daß auch das Zumischen von Aluminiumoxid, sowohl in kristalliner, als auch in nanokristalliner Form bei den gleichen Bedingungen zu ähnlich guter Haftung führt.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß auch das Zumischen anderer Metalloxide zu teilweise recht guten Ergebnissen führt. Vor allem chemische Reaktionen und Löslichkeiten im stark sauren Bereich führen teilweise jedoch zu Mischoxiden, Oxychloriden u.ä. Eine Brauchbarkeit für besondere Anwendungen wird dadurch jedoch nicht ausgeschlossen. Bei einigen Metalloxiden ist es aufgrund des hohen spezifischen Gewichtes schwierig, die Homogenität der Dispersion aufrechtzuerhalten.

Nachdem sich eine hervorragende Haftung auf Glas und Keramik gezeigt hatte, wurde auch die Haftung auf Metallen überprüft. Auch hier wurden hervorragende Festigkeiten gefunden. Allerdings ist die Schichtdicke wegen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten teilweise auf unter 10 µm begrenzt. Titandioxidschichten, aufgebracht auf Aluminiumfolie, haften beispielsweise jedoch auch bei starker mechanischer Beanspruchung der Folie sehr gut. Je dünner die aufgetragene Titandioxidschicht, desto besser die Haftung.

Das Zumischen von Metallpulver ist ebenfalls möglich, wobei aufgrund der teilweise hohen spezifischen Gewichte der Metalle, diese nur schlecht homogen in der Dispersion gehalten werden können.

Wegen der niedrigen Verfestigungstemperatur können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch keramische Schichten auf Kunststoffsubstrate aufgebracht werden. Die Haftung ist aber wesentlich schlechter als auf Metallen, Glas oder Metall.

Die beste Haftung wird generell bei allen Substraten auf rauen Oberflächen und porösen Körpern gefunden.

Die entstandenen Schichten selbst erweisen sich als mikroporös und können je nach Zusammensetzung der Oxidschicht für Trennaufgaben in der Membrantechnik herangezogen werden.

Der wesentliche Teil der Erfindung besteht darin, daß nach dem beschriebenen Verfahren reine nanoskalige Titandioxidschichten oder Schichten aus Titandioxid und anderen nanoskaligen Materialien mit guter mechanischer Festigkeit bereits bei Temperaturen von ca. 100° C hergestellt werden können.

Nach dem vorher bekannten Stand der Technik waren zum Erreichen gleicher Festigkeit der Metalloxidschicht Temperaturen oberhalb 400° C erforderlich.

Die auf diese Weise bei niedrigen Temperaturen herstellbaren, keramischen oder keramisch-metallischen Schichten sind neben einer Reihe herkömmlicher Anwendungen auch für eine ganze Reihe neuer Anwendungen von Keramik einsetzbar. Möglich ist der Einsatz als katalytisch aktive Schichten, als Sensoren, zum Immobilisieren von Enzymen und Katalysatoren, zur Herstellung photovoltaischer Zellen, zur Herstellung photokatalytischer Schichten sowie der Einsatz als filteraktive Schichten für den Einsatz als Filtermembranen. Durch die gute Haftung auf Metallen ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten als temperaturfeste Isolatoren für elektrische Leitungen, aber auch als Kondensatoren mit gesuchten Eigenschaften.

Der Vorteil gegenüber den bekannten Herstellungsverfahren für keramische Schichten besteht erfindungsgemäß also darin, daß das Ziel der Herstellung keramischer Schichten bereits bei milden thermischen Bedingungen erreicht wird. Neben den Einsparungen bei den Herstellungskosten für rein keramische Schichten ergeben sich völlig neue Möglichkeiten, da auch thermisch empfindliche Verbindungen, wie z.B. organische Verbindungen, mit definierten katalytischen, optischen oder elektrischen Eigenschaften im Keramikverbund fest eingeschlossen werden können.

Patentansprüche

Herstellung keramischer Schichten und deren Verwendung

Anspruch 1

Verfahren zur Herstellung keramischer Schichten, gekennzeichnet dadurch, daß eine Dispersion, hergestellt durch

- a) Hydrolyse einer hydrolysierbaren Titanverbindung, z.B. 10 - 40 Gewichtsteile, vorzugsweise 29 Teile Titantetraisopropylat mit 5 - 20 Gewichtsteilen, vorzugsweise 14 Teilen Wasser und
- b) anschließende Peptisierung des gewonnenen Hydrolysates durch Zugabe und Rühren mit einer starken Säure, vorzugsweise 42 Gewichtsteilen Salzsäure (25 % ig) und
- c) Zugabe zu der so gewonnene Lösung und Verrühren von 10 - 25 Gewichtsteilen, vorzugsweise 15 Teilen nanokristallinem und/oder kristallinem Titandioxid

als dünne Schicht von z.B. 0,1 - 10 µm auf einen Träger aus Glas, Metall, Keramik oder Kunststoff durch z.B. Rakeln, Sprühen oder Drucken aufgebracht wird und auf dem Träger bei einer Temperatur von etwa 100° C, vorzugsweise in einem Heißluftstrom innerhalb etwa 5 Minuten verfestigt wird.

Anspruch 2

Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß statt des nanokristallinen und/oder kristallinen Titandioxides oder zusätzlich zu Titandioxid ein anderes kristallines oder nanokristallines Metallocid oder mehrere andere kristalline oder nanokristalline Metallocide, wie Aluminiumoxid, Bleioxid, Chromoxid, Eisenoxid, Indiumoxid, Kupferoxid, Magnesiumoxid, Rutheniumoxid, Siliciumoxid, Titansuboxid, Vanadiumoxid, Wolframtrioxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Zirkonoxid oder Mischoxide, wie Silikate, Titanate oder Selenide, Telluride, Sulfide, Carbide, Nitride in kristalliner oder nanokristalliner Form zur Herstellung der Dispersion verwendet werden.

Anspruch 3

Verfahren zur Herstellung keramischer Schichten nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß anstelle oder zusätzlich zum Metallocid Metallpulver aus Aluminium, Blei, Bronze, Chrom, Eisen, Gold, Hastelloy, Inconel, Kupfer, Magnesium, Molybdän, Monel, Nickel, Palladium, Platin, Rhodium, Rhenium, Silber, rostfreiem Stahl, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn oder Zirkon in Pulverform, vorzugsweise nanometergroßen Teilchen zur Herstellung der Dispersion verwendet wird.

Anspruch 4

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen, gekennzeichnet dadurch, daß das als Träger für die keramische Schicht dienende Substrat aus porösem

5

Glasvlies oder Sinterglas, poröser Keramik oder Keramikvlies, Metallvlies oder porösem Sintermetall oder Kunststoffvlies oder porösem Sinterkunststoff besteht, wobei eine Porenweite von 0,5 - 30 µm bevorzugt wird.

Anspruch 5

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zum wasser- und temperaturfesten, flächigen Verkleben von Glas, keramischen und metallischen Bauteilen, gekennzeichnet durch dünnes Bestreichen der zu verklebenden Flächen, wobei wenigstens eine der zu verklebenden Flächen aus porösem Material bestehen muß, mit einer Dispersion hergestellt aus 24 Teilen Titanetraisopropylat, 12 Teilen Wasser, 35 Teilen Salzsäure (25 %) und 5 Teilen nanokristallinem Titandioxid sowie 20 - 55 Teilen Aluminiumoxid (ALCOA 3000 CT) und/oder 0 - 5 Teilen nanokristallinem Aluminiumoxid und anschließendem Verfestigen bei 100°C innerhalb etwa 20 Minuten.

Anspruch 6

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung für elektrische Anwendungen oder in der Halbleitertechnik, z.B. in der Photovoltaik zur Herstellung der Arbeitselektrode aus Titandioxid, gekennzeichnet dadurch, daß eine Elektrode aus leitfähig beschichtetem Glas oder Kunststoff oder eine Metallelektrode mit einer Dispersion, hergestellt aus z.B. 29 Teilen Titanetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %) und 15-25 Teilen nanokristallinem Titandioxid, sowie je nach Arbeitsgang statt Titandioxid mit photosensibilisiertem Titandioxid und/oder 0 - 5 Teilen nanokristallinem Aluminiumoxid, 0 - 2 Teilen Titan(III)chlorid, in 1 - 5 Arbeitsgängen jeweils in einer Dicke von 5 - 40 µm durch Aufrakeln beschichtet und nach jedem Auftragen im Warmluftstrom bei 100°C über etwa 5 Minuten getrocknet wird.

Anspruch 7

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung in der Elektrotechnik und als Halbleitermaterial z.B. als Isolatoren und als Kondensatoren, gekennzeichnet dadurch, daß die Oberfläche von leitenden Materialien aus z.B. Aluminium mit z.B. einer Dispersion, hergestellt aus 29 Teilen Titanetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %) und 15 Teilen nanokristallinem Titandioxid, in einer Dicke von 5 - 10 µm beschichtet und im Warmluftstrom bei 100°C über etwa 5 Minuten getrocknet wird und dadurch die leitenden Materialschichten beim Aufwickeln elektrisch gegeneinander isoliert sind.

Anspruch 8

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung für Anwendungen in der Biotechnologie durch Immobilisieren von Enzymen in der keramischen Schicht, gekennzeichnet dadurch, daß 1 - 2 Teile Enzym der keramischen Dispersion, z.B. gebildet aus 29 Teilen Titanetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %) und 15 Teilen nanokristallinem Titandioxid, zugegeben und verrührt und in einer Dicke von 5 - 10 µm auf einen Träger aufgerakelt und im Warmluftstrom bei etwa 80°C über 1 Stunde getrocknet wird.

Anspruch 9

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung als Katalysatoren, z.B. als Titandioxidschichten zur photokatalytischen Oxidation unter UV - Bestrahlung gekennzeichnet dadurch, daß z.B. eine Dispersion, hergestellt aus 29 Teilen Titantetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %) und 15 Teilen nanokristallinem Titandioxid, in einer Dicke von 5 - 10 µm auf einer Glasplatte aufgerakelt oder beispielsweise Glasfasern durch Eintauchen in die Dispersion beschichtet werden und im Warmluftstrom bei 100° C über etwa 5 Minuten getrocknet wird

Anspruch 10

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung als Sensoren, z.B. Gassensoren, besonders Titandioxidschichten als Sauerstoffsensoren, gekennzeichnet dadurch, daß z.B. eine Dispersion, hergestellt aus 29 Teilen Titantetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %), 0 - 3 Teilen Titan(III)chlorid und 15 Teilen nanokristallinem Titandioxid, in einer Dicke von 5 - 10 µm auf ein geeignetes Substrat aufgerakelt oder aufgedruckt wird und im Warmluftstrom bei 100° C über etwa 5 Minuten getrocknet wird

Anspruch 11

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung in der Filtertechnik, gekennzeichnet dadurch, daß z.B. eine Dispersion, hergestellt aus 12 Teilen Titantetraisopropylat, 6 Teilen Wasser, 17 Teilen Salzsäure (25 %) und 0 - 5 Teilen nanokristallinem Titandioxid, vorzugsweise 0 Teilen, sowie 0 - 80 Teilen Aluminiumoxid (ALCOA 3000 CT), vorzugsweise 55 Teilen in einer Dicke von 2 - 50 µm auf einen porösen Träger aus Keramik, Glas, Kunststoff oder Metall aufgerakelt oder aufgedruckt wird und im Warmluftstrom bei 100° C über etwa 5 Minuten getrocknet wird und die entstandene mikro- oder ultraporöse Schicht als filteraktive Schicht für die Stofftrennung als Membranfilter für die Umkehrosmose, Ultrafiltration, Mikrofiltration und Gasseparation verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 95/00819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6	C04B41/87	C03C17/25	C08J7/06	B01J21/06	B01D71/02
	C12N11/14	C04B37/04	C04B37/00	C04B37/02	H01G9/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C04B C03C C08J B01D C12N H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 358 338 (ALCAN INTERNATIONAL LTD.) 14 March 1990 see page 4, line 42 - line 56 see page 5, line 36 - page 6, line 6 see examples see page 5, line 36 - page 6, line 6 --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004 no. 054 (C-008) ,23 April 1980 & JP,A,55 024923 (TEIJIN LTD.) 22 February 1980, see abstract --- --- -/-	1,2,4
X		1,4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 1995

Date of mailing of the international search report

20. 10. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/DE 95/00819

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, vol. 1758, 20 - 22 July 1992 SAN DIEGO, USA, pages 67-76, H. HIRASHIMA, T. KUSAKA 'Structure of TiO ₂ sol-gel coatings' see the whole document ---	1,4
A	THIN SOLID FILMS, vol. 219, no. 1/2, 30 October 1992 LAUSANNE CH, pages 18-23, XP 000334896 L. HU ET AL. 'Effects of solvent on properties of sol-gel derived TiO ₂ coating films' see 2.1 and 2.2 see figure 2 ---	1,6,7
A	DATABASE WPI Week 9145 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 329765 & JP,A,03 221 146 (MITSUBISHI HEAVY IND KK) , 30 September 1991 see abstract ---	1,11
A	WO,A,93 20569 (SANDOZ ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCGAHFT) 14 October 1993 cited in the application see page 5, paragraph 2 see examples 1,2 ---	1,6,7
A	EP,A,0 581 216 (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.) 2 February 1994 see page 2, line 5 - line 51 see page 3, line 32 - page 4, line 42 see examples ---	1,6-10
A	YOGYO-KYOKAI-SHI, vol. 95, no. 2, 1987 JAPAN, pages 150-155, T. YOKO ET AL. 'Photoelectric properties of TiO ₂ films prepared by the sol-gel method' see the whole document ---	1,6,7
A	DATABASE WPI Week 9044 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 330568 & JP,A,02 236 151 (JAPAN ELEC CONTROL SYS) , 19 September 1990 see abstract ---	10
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 95/00819

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 29, no. 21, 1994 LONDON GB, pages 5773-5778, R. MIZUTANI ET AL. 'Coating of polymethylmethacrylate with transparent SiO ₂ thin films by a sol-gel method' see 2. Experimental procedure see 4. Conclusion -----	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 95/00819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-358338	14-03-90	AT-T-	109217	15-08-94
		AU-B-	625900	16-07-92
		AU-B-	3951189	15-02-90
		DE-D-	68917059	01-09-94
		DE-T-	68917059	17-11-94
		ES-T-	2059772	16-11-94
		JP-A-	2085373	26-03-90
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-9320569	14-10-93	AU-B-	3752293	08-11-93
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-581216	02-02-94	AU-B-	4216893	03-02-94
		CN-A-	1093060	05-10-94
		EP-A-	0675086	04-10-95
		JP-A-	7000819	06-01-95
		JP-A-	6293519	21-10-94
		JP-A-	7002522	06-01-95
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00819

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 6 C04B41/87 C03C17/25 C08J7/06 B01J21/06 B01D71/02
 C12N11/14 C04B37/04 C04B37/00 C04B37/02 H01G9/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C04B C03C C08J B01D C12N H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 358 338 (ALCAN INTERNATIONAL LTD.) 14.März 1990 siehe Seite 4, Zeile 42 - Zeile 56 siehe Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 6 siehe Beispiele siehe Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 6 ---	1,2,4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004 no. 054 (C-008) ,23.April 1980 & JP,A,55 024923 (TEIJIN LTD.) 22.Februar 1980, siehe Zusammenfassung ---	1,4 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *' E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *' L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *' O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *' T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *' X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *' Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *' & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10.Okttober 1995

20. 10. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/DE 95/00819

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, Bd. 1758, 20. - 22.Juli 1992 SAN DIEGO, USA, Seiten 67-76, H. HIRASHIMA, T. KUSAKA 'Structure of TiO ₂ sol-gel coatings' siehe das ganze Dokument ---	1,4
A	THIN SOLID FILMS, Bd. 219, Nr. 1/2, 30.Oktober 1992 LAUSANNE CH, Seiten 18-23, XP 000334896 L. HU ET AL. 'Effects of solvent on properties of sol-gel derived TiO ₂ coating films' siehe 2.1 und 2.2 siehe Abbildung 2 ---	1,6,7
A	DATABASE WPI Week 9145 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 329765 & JP,A,03 221 146 (MITSUBISHI HEAVY IND KK) , 30.September 1991 siehe Zusammenfassung ---	1,11
A	WO,A,93 20569 (SANDOZ ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT) 14.Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Absatz 2 siehe Beispiele 1,2 ---	1,6,7
A	EP,A,0 581 216 (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.) 2.Februar 1994 siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 51 siehe Seite 3, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 42 siehe Beispiele ---	1,6-10
A	YOGYO-KYOKAI-SHI, Bd. 95, Nr. 2, 1987 JAPAN, Seiten 150-155, T. YOKO ET AL. 'Photoelectric properties of TiO ₂ films prepared by the sol-gel method' siehe das ganze Dokument ---	1,6,7
A	DATABASE WPI Week 9044 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 330568 & JP,A,02 236 151 (JAPAN ELEC CONTROL SYS) , 19.September 1990 siehe Zusammenfassung ---	10

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. als Aktenzeichen

PCT/DE 95/00819

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, Bd. 29, Nr. 21, 1994 LONDON GB, Seiten 5773-5778, R. MIZUTANI ET AL. 'Coating of polymethylmethacrylate with transparent SiO ₂ thin films by a sol-gel method' siehe 2. Experimental procedure siehe 4. Conclusion -----	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00819

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-358338	14-03-90	AT-T-	109217	15-08-94
		AU-B-	625900	16-07-92
		AU-B-	3951189	15-02-90
		DE-D-	68917059	01-09-94
		DE-T-	68917059	17-11-94
		ES-T-	2059772	16-11-94
		JP-A-	2085373	26-03-90
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-9320569	14-10-93	AU-B-	3752293	08-11-93
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-581216	02-02-94	AU-B-	4216893	03-02-94
		CN-A-	1093060	05-10-94
		EP-A-	0675086	04-10-95
		JP-A-	7000819	06-01-95
		JP-A-	6293519	21-10-94
		JP-A-	7002522	06-01-95
-----	-----	-----	-----	-----